

Abstract attached.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-132161

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月21日

C 09 B 67/08

C

7433-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 表面処理モノアゾレーキ顔料, その製造方法および印刷インキ組成物

⑯ 特 願 平1-220961

⑰ 出 願 平1(1989)8月28日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)8月30日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-215681

㉑ 発 明 者 果 鴨 等 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

㉒ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号 社

明 細 書

1. 発明の名称

表面処理モノアゾレーキ顔料, その製造方法および印刷インキ組成物

2. 特許請求の範囲

1. 可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ化したジアゾ成分と、ベタナフトール類およびベタオキシナフトエ酸類とから選ばれるカップラー成分とをカップリング、レーキ化したモノアゾレーキ顔料と、上記顔料上に表面処理されている遊離樹脂酸とからなる表面処理モノアゾレーキ顔料。

2. 可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ化したジアゾ成分と、ベタナフトール類およびベタオキシナフトエ酸類とから選ばれるカップラー成分とをカップリングして得られる染料溶液もしくは該染料溶液をレーキ化した顔料スラリーに、樹脂酸アルカリ塩溶液を添加し、レーキ化されていない場合はレーキ化した後、得られる顔料と樹脂酸アルカリ塩もしくは樹脂酸レーキ金属塩を含む系に酸を添加することにより得られる遊離樹脂酸により表面処理された

モノアゾレーキ顔料の製造方法。

3. 請求項1記載の表面処理モノアゾレーキ顔料と印刷インキ用ビヒクルとを含むことを特徴とする印刷インキ組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、各種の用途、特に印刷インキ用顔料として有用な表面処理モノアゾレーキ顔料に関し、更に詳しくは、インキ表面張力を高め、また、インキ流動性を向上させるモノアゾレーキ顔料、その製造方法およびそれを用いて得られる印刷インキ組成物に関する。

(従来の技術)

従来、可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分とし、ベタオキシナフトエ酸、ベタナフトール等をカップラー成分としてカップリングしてなるモノアゾレーキ顔料は、印刷インキ、塗料、プラスチックの着色等の各種用途に広く使用されている。これらのモノアゾレーキ顔料は、その色調を透明、鮮明にするため、また分散性を向上させるためロジン処

理がなされている。このロジン処理は、通常、カップラー成分中または染料中に樹脂酸アルカリ塩溶液（ロジンソープ）を添加し、ついで塩化カルシウム等のレーキ金属塩を添加して不溶性の樹脂酸レーキ金属塩として顔料の表面上に析出させるものである。

上記従来法で得られるロジン処理顔料は、顔料の鮮明性、分散性を向上させるが、オフセット印刷インキに使用した場合、流動性の低下、インキの表面張力の低下等印刷適性を低下させる面があった。

（発明が解決しようとする課題）

したがって、本発明においては、可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分とし、ベタオキシナフトエ酸、ベタナフトール等をカップラー成分としてカップリングしてなるモノアゾレーキ顔料において、透明性、鮮明性、分散性等の向上を損なわずに、印刷適性を悪影響を及ぼさないロジン処理顔料およびその製造方法を提供することを目的としている。

（発明の構成）

（課題を解決するための手段）

すなわち、本発明は、可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ化したジアゾ成分と、ベタナフトール

類およびベタオキシナフトエ酸類とから選ばれるカップラー成分とをカップリング、レーキ化したモノアゾレーキ顔料と、上記顔料上に表面処理されている遊離樹脂酸とからなる表面処理モノアゾレーキ顔料と、可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ化したジアゾ成分と、ベタナフトール類およびベタオキシナフトエ酸類とから選ばれるカップラー成分とをカップリングして得られる染料溶液もしくは該染料溶液をレーキ化した顔料スラリーに、樹脂酸アルカリ塩溶液を添加し、レーキ化されていない場合はレーキ化した後、得られる顔料と樹脂酸アルカリ塩もしくは樹脂酸レーキ金属塩を含む系に酸を添加することにより得られる遊離樹脂酸により表面処理されたモノアゾレーキ顔料の製造方法、および上記表面処理モノアゾレーキ顔料と印刷インキ用ビヒクルとを含む印刷インキ組成物を含む。

本発明において使用する可溶性基を有する芳香族アミンとしては、例えば、1-アミノ-4-メチルベンゼン-2-スルホン酸（慣用名p-トルイジン-m-スルホン酸）、1-アミノ-4-メチル-5-クロルベンゼン-2-スルホン酸、1-アミノ-

4-クロル-5-メチルベンゼン-2-スルホン酸、1-アミノ-4-メチルベンゼン-3-スルホン酸、1-アミノ-3-メチル-4-スルホン酸等がある。

カップラー成分としては、ベタオキシナフトエ酸またはベタナフトール等が代表的であるが、その他のオキシナフトエ酸、例えば、低級アルキル基、アルコキシ基、または、ハロゲン原子で置換されたベタオキシナフトエ酸等であってもよい。なお、ベタオキシナフトエ酸に一部、ベタオキシナフトエ酸以外のカップラー成分を使用することもできる。

上記原料を用いる本発明のモノアゾレーキ顔料は、従来公知のモノアゾレーキ顔料の製造方法に従って製造することができる。すなわち、可溶性基を有する芳香族アミンを常法に従って、ジアゾ化し、一方、上述のカップラー成分を常法に従い、下積液を調整し、両者を常法に従ってカップリングする。この時の系のpHは7.5～12.5のアルカリ性とする。カップリング後、染料溶液にレーキ化剤（金属塩）を加えてレーキ化する。他の調整方法としては、ジアゾ成分にあらかじめレーキ化剤を加えておきカップリングする。レーキ化金属としては、カルシウム、

バリウム、ストロンチウム、マンガン等がある。

本発明における樹脂酸とは、天然ロジン酸（トール油ロジン酸、ガムロジン酸、ウッドロジン酸など）、変性ロジン酸（水添ロジン酸、不均化ロジン酸、重合ロジン酸、フマル化ロジン酸、マレイン化ロジン酸など）、合成樹脂酸（スチレンアクリル酸、スチレンマレイン酸、およびその共重合物、一部エステル化物など）を意味する。

本発明の樹脂酸アルカリ金属塩溶液は、樹脂酸ナトリウム塩、樹脂酸カリウム塩等の水溶液である。樹脂酸アルカリ金属塩水溶液は、あらかじめカップラー成分中に添加しておくか、染料溶液中に添加してしておくことが好ましい。また、レーキ化後の顔料スラリー中に添加してもよい。レーキ化前に樹脂酸アルカリ金属塩溶液を加えた場合は、添加後にレーキ化剤を加えてレーキ化を行う。この場合、水溶性の樹脂酸アルカリ金属塩はレーキ化金属塩に置き換わり不溶化して顔料表面を被覆すると考えられる。樹脂酸アルカリ金属塩溶液の添加量としては、染料色素に対して樹脂酸固形分として3～30重量%が好ましい。

本発明の表面処理モノアゾレーキ顔料は、上記で得られる顔料と樹脂酸アルカリ金属塩もしくは樹脂酸レーキ金属塩で被覆された顔料を含む系に酸を添加して、pHを5～3にすることにより得られる。使用できる酸としては、塩酸等の鉱酸、酢酸等の有機酸がある。

本発明では、常法により得られる顔料スラリーを加熱、口過、精製して得られたプレスケーキを、リスラリーすることにより系のpHを3程度にして処理しても同様の結果が得られる。この場合、顔料の結晶成長を防止するため40℃以下で処理することが好ましい。

本発明の印刷インキ用ビヒクルとしては、例えば、オフセットインキでは、ロジン変性フェノール樹脂、石油樹脂、アルキッド樹脂、または、これら乾性油変性樹脂等の樹脂20～50重量部、アルニ油、桐油、大豆油等の植物油0～30重量部、n-パラフィン、イソパラフィン、アロマテック、ナフテン、α-オレフィン等の溶剤10～60重量部からなる。

このオフセットインキ用ビヒクルに本発明のモノアゾレーキ顔料を配合し、その他のインキ溶剤、ド

ライヤー、レベリング改良剤、増粘剤等の公知の添加剤を適宜配合して印刷インキ組成物とする。また、グラビアインキとしては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、石灰化ロジン、ライムロジン、ロジンエステル、マレイン酸樹脂、ギルソナイト、ダンマル、セラック、ポリアミド樹脂、ビニル樹脂、ニトロセルロース、環化ゴム、塩化ゴム、エチルセルロース、酢酸セルロース、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等の樹脂混合物10～50重量部、n-ヘキサン、トルエン、エタノール、メタノール、アセトン、酢酸エチル、乳酸エチル、セロソルブ、ジアセトンアルコール、クロロベンゾール、エチルエーテル、アセタールエチルエーテル、アセト酢酸エチル、酢酸ブチルセロソルブ等の溶剤30～80重量部、本発明のモノアゾレーキ顔料3～35重量部、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、セッコウ、アルミナ白、クレー、シリカ、シリカ白、タルク、ケイ酸カルシウム、沈降性炭酸マグネシウム等の体質顔料0～20重量部からなり、その他補助剤として、可塑剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、

帯電防止剤等の適宜含むものである。

以下、実施例について説明する。例中、部は重量部を、%は重量%を表わす。

(実施例)

#### 実施例 1

p-トリイジソン-m-スルホン酸18.7部を水300部と水酸化ナトリウム4部からなる溶液に溶解させる。35%塩酸25部を加え、酸析後、水200部を加え、0℃に冷却する。水25部に溶解した亜硫酸ソーダ7部を加え、5℃以下で30分攪拌したものをジアゾ成分とする。

一方、ベタオキシナフトエ酸18.7部を水150部と水酸化ナトリウム11部からなる溶液に溶解させ、15℃に冷却したものをカップラー成分とする。カップラー成分にジアゾ成分を20分要して滴下し、カップリング反応を行う。30分攪拌後、10%ロジンソーブ64部(色素分に対して樹脂固形分として15%)を加え、1%水酸化ナトリウム水溶液でpHを12.3に調整する。次に、35%塩化1ルシウム水溶液を58部を加え、2時間攪拌し、レーキ化反応を完結させる。70℃に加熱後、口過、

水洗し、得られたプレスケーキを2000部の水にリスラリーする。スラリーに5%塩酸を滴下し、pHを3.0に調整する。1時間室温で攪拌し、口過、水洗後、乾燥、粉碎し、49部のモノアゾレーキ顔料を得た。比較のため、酸性側処理をしない顔料(従来法の顔料)も合成した。

本実施例で得られた顔料と上記従来法で得られた顔料について接触角を比較した。水に対しては、従来法で得られた顔料は、41°で、本実施例で得られた顔料では、49°であった。また、ヨウ化メチレンに対しては、従来法で得られた顔料は、23°で、本実施例で得られた顔料では、19°となり、本実施例で得られた顔料は、従来法の顔料に比べ、疎水性かつ親油性であった。またカロリーメーターで水に対する湿润熱を測定すると、従来法の顔料は、5.1 cal/g に対し、本実施例の顔料は3.0 cal/g と疎水性になった。

上記で得られた顔料をインキ化し、テストを行った。使用ワニスはタマノール361(荒川化学製：ロジン変性フェノール樹脂)50部に対し、アミノ油20部、5号ソルベント(日本石油株式会社：イ

ンキ溶剤) 30部を加え、200℃にて加熱溶解し製造した。ついで、このワニス98部にオクチル酸アルミニウム2部に加えゲルワニスとした。

得られたゲルワニス70部と上記の顔料20部、1号ソルベント(日本石油株式会社: インキ溶剤) 10部を配合し三本ロールで混合練肉し、オフセットインキを得た。

本実施例で得られた顔料と従来例で得られた顔料は分散性、色相、透明性、鮮明性等においては差異は認められなかったが、本実施例の顔料は従来法の顔料に比較して、流動性が良好で、かつ、経時増粘(しまり)も認められなかった。

本実施例と従来法による顔料をメタノールで抽出処理し、抽出物の赤外線吸収スペクトルを測定すると、従来法による顔料は、 $1540\text{ cm}^{-1}$ 付近にカルボン酸金属塩による吸収が認められたのに対し、本実施例による顔料は、上記吸収が消失し、新たに $1700\text{ cm}^{-1}$ 付近に遊離カルボン酸による吸収が現れた。

#### 実施例 2

p-トリイジン-m-スルホン酸 18.5部および

4-メチル-アニリン-3-スルホン酸 0.2部を常法に従ってジアゾ化し、35%塩化カルシウム水溶液58部を加えてジアゾ液を得る。一方、ベタオキシナフトエ酸 18.7部を常法に従って溶解し、10%ロジンソープ 106部(色素分に対し樹脂固形分として25%)を加えて、カップラー液を得る。

カップラー液にジアゾ液を20分を要して滴下しカップリング反応、実施例1と同様にレーキ化反応を行う。なお、レーキ化終了時のpHは12.0であった。

1時間攪拌後、5%塩酸を滴下し、pHを3.0に調整する。1時間攪拌し、ろ過、水洗、乾燥後、粉碎し、53部のアゾレーキ顔料を得た。比較のため、酸性側処理をしない顔料(従来法の顔料)も合成した。本実施例の顔料から調整したオフセットインキは、従来法で得られる顔料に比較し、インキの乳化変動(インキに水を強制乳化したときの流動性変動)が小さく、また、インキのみかけの表面張力の増大、乳化液の表面張力の増大が認められた。

#### (発明の効果)

本発明で得られた表面処理モノアゾレーキ顔料は、

従来法による顔料に比べ、親油性が増大しているしたがって、本発明の表面処理モノアゾレーキ顔料を使用した印刷インキは流動性が大きく、また、インキに水を強制乳化したときの流動性変動も小さく、インキのみかけの表面張力を増大する。しかも、本発明の表面処理モノアゾレーキ顔料は、顔料の分散性、透明性、鮮明性、色相においても、従来法で得られたものと全く差異は認められない。

このように、本発明による表面処理顔料は、従来のロジン処理顔料とは異なる表面特性を有おり、オフセット印刷インキ、グラビア印刷インキ等の印刷インキ用顔料の他、塗料用、プラスチック用等の着色剤として優れる。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社

First Hit

Previous Doc

Next Doc

Go to Doc#



Generate Collection

Print

L6: Entry 32 of 52

File: DWPI

May 21, 1990

DERWENT-ACC-NO: 1990-198250

DERWENT-WEEK: 199718

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Surface-treated mono azo lake pigment - with free resin acid used for surface treatment giving higher oleophilic character

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOYO INK MFG CO

TOXW

PRIORITY-DATA: 1989JP-0220961 (August 28, 1989), 1988JP-0215681 (August 30, 1988)

Search Selected

Search All

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 02132161 A	May 21, 1990		000	
<input type="checkbox"/> JP 2510011 B2	June 26, 1996		003	C09B067/08

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 02132161A	August 28, 1989	1989JP-0220961	
JP 2510011B2	August 28, 1989	1989JP-0220961	
JP 2510011B2		JP 2132161	Previous Publ.

INT-CL (IPC): C09B 67/06; C09B 67/08; C09D 11/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02132161A

BASIC-ABSTRACT:

A monoazo lake pigment comprises (A) monoazo lake pigment prepd. by coupling a diazo component prepd. by diazotising an aromatic amine contg. soluble gp. with a coupler component of beta-naphthol or beta oxynaphthlic acid forming into its lake, and (B) a free resin acid for surface-treating (A).

Pref. lake is prepd. by reacting the diazo component prepd. by diazotating an aromatic amine (e.g. 1-amino-4methylbenzene -2-sulphonic acid, 1-amino-4-methyl-5-chlorobenzene -2-sulphonic acid, 1-amino-4-chloro -5-methyl-benzene-2-sulphonic acid, 1-amino-4-methylbenzene-3- or -4-sulphonic acid, etc.) with beta-oxynaphthoic acid or beta-naphthol to provide a dye soln. which is opt. reacted with a lake-forming metal (e.g. Ca, Ba, Sr or Mn) to form a slurry of the lake, adding the slurry with an alkali metal salt of resin acid (e.g. natural rosin acid, modified rosin acid, synthetic resin acid such as styrene/acrylic acid polymer or styrene/maleic acid polymer or its copolymer or partly esterified polymer, etc.) to

surface treat the pigment.

USE/ADVANTAGE - The lake has higher oleophilic activity to provide a printing ink compns. having high fluidity and smaller change in the fluidity when the ink compsn. is forcedly emulsified with water. It has dispersibility, transparency, clearness and hue equal to those of conventional pigments. It is used for mfg. offset printing ink, gravure ink or as a colourant for plastic materials.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SURFACE TREAT MONO AZO LAKE PIGMENT FREE RESIN ACID SURFACE TREAT HIGH OLEOPHILIC CHARACTER

DERWENT-CLASS: A60 E21 F06

CPI-CODES: A03-C02; A04-F01; A08-E04; A12-W11H; E21-C10; E21-C16; F03-F16B; F03-F17;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

A220 A238 A256 A425 A960 C710 G015 G017 G022 G023

G111 G221 H4 H401 H441 H602 H641 H8 K0 K4

K431 K5 K534 M210 M211 M240 M281 M411 M510 M520

M532 M540 M781 M903 W001 W002 W031 W111 W122 W131

W334 W530 W542 W543

Registry Numbers

1327U 0502U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5314P; 5314S ; 5314U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0033 0034 0037 0203 0206 0209 0211 0222 0039 0041 0042 0044 0045 0047  
0048 0050 0051 0053 0060 0062 0063 0065 0066 0068 0099 0101 0228 0231 0306 0411  
1384 1417 1985 1990 1999 2001 2177 2180 2198 2199 2202 2207 2208 2321 3248 2812

Multipunch Codes: 014 03& 034 04- 05- 055 056 06- 062 063 07& 074 075 076 081 09&  
09- 10& 10- 104 105 15- 155 157 17& 18- 19& 19- 230 231 239 24& 24- 250 255 265 27&  
273 305 311 359 360 364 365 42- 50& 532 533 534 546 656 659 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-085993

Previous Doc

Next Doc

Go to Doc#